

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-142239

(43)Date of publication of application : 25.05.2001

(51)Int.Cl. G03G 5/06

(21)Application number : 11-326552

(71)Applicant : FUJI DENKI GAZO DEVICE KK

(22)Date of filing : 17.11.1999

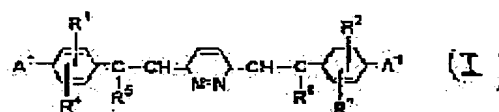
(72)Inventor : KURODA MASAMI
SEKINE NOBUYUKI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic photoreceptor having high sensitivity in positive charge and excellent in electrical characteristics.

SOLUTION: The electrophotographic photoreceptor has a photosensitive layer containing an electron transferring material of formula I or the like. In the formula, R1-R4 are each H, a 1-8C optionally substituted alkyl or alkoxy, an optionally substituted aryl or a residue for forming a ring; R5 and R6 are each H, a 1-8C optionally substituted alkyl or an optionally substituted aryl; and each A1 is O or =CR7R8 (R7 and R8 are each cyano or alkoxy-carbonyl).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-142239

(P2001-142239A)

(43)公開日 平成13年5月25日(2001.5.25)

(51)Int.Cl.

G 0 3 G 5/06

識別記号

3 1 6

3 1 9

F I

G 0 3 G 5/06

テーム (参考)

3 1 6 Z 2 H 0 6 8

3 1 9

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平11-326552

(22)出願日

平成11年11月17日(1999. 11. 17)

(71)出願人 399045008

富士電機画像デバイス株式会社

長野県松本市筑摩四丁目18番1号

(72)発明者 黒田 昌美

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72)発明者 関根 伸行

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74)代理人 100088339

弁理士 篠部 正治

Fターム(参考) 2H068 AA14 AA20 AA31 AA37 BA12

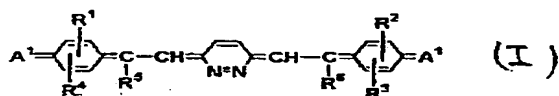
BA16 BA38 BA39 BA63 FC02

(54)【発明の名称】 電子写真用感光体

(57)【要約】 (修正有)

【課題】正帯電において高感度で電気特性の優れた電子写真用感光体を提供する。

【解決手段】感光層が、一般式 (I) 等で示される電子輸送性物質を含有する。

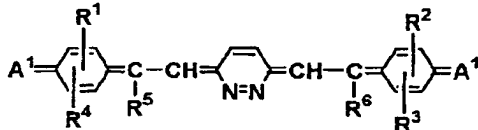


(式中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ水素原子、炭素数1～8の置換されていてもよいアルキル基若しくはアルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、又は環を形成するための残基を表し、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^6$ はそれぞれ水素原子、炭素数1～8の置換されていてもよいアルキル基、又は置換されていてもよいアリール基を表し、 A^1 はそれぞれ酸素原子、又は $=\text{CR}^7\text{R}^8$ (R^7 、 R^8 はそれぞれシアノ基又はアルコキシカルボニル基)を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性支持体上に電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層を有してなり、該感光層が一般式 (I) で示される電子輸送性物質を含有することを特徴とする電子写真用感光体。

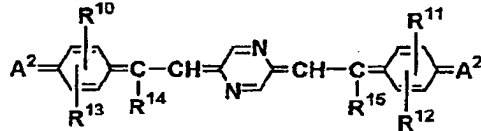
【化 1】



(式中の R¹ ~ R⁴ はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 8 の置換されていてもよいアルキル基若しくはアルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、又は環を形成するための残基を表し、R⁵ ~ R⁶ はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 8 の置換されていてもよいアルキル基、又は置換されていてもよいアリール基を表し、A¹ はそれぞれ酸素原子、又は =C(R⁷)(R⁸) (R⁷、R⁸ はそれぞれシアノ基又はアルコキシカルボニル基) を表す。)

【請求項 2】 導電性支持体上に電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層を有してなり、該感光層が一般式 (II) で示される電子輸送性物質を含有することを特徴とする電子写真用感光体。

【化 2】



(式中の R¹⁰ ~ R¹³ はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 8 の置換されていてもよいアルキル基若しくはアルコキシ基、置換されていてもよいアリール基、又は環を形成するための残基を表し、R¹⁴ ~ R¹⁵ はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 8 の置換されていてもよいアルキル基、又は置換されていてもよいアリール基を表し、A² はそれぞれ酸素原子、又は =C(R¹⁶)(R¹⁷) (R¹⁶、R¹⁷ はそれぞれシアノ基又はアルコキシカルボニル基) を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真方式のプリンター、複写機、ファクシミリなどに用いられる電子写真用感光体に関する。具体的には、感光層が特定の電子輸送性物質を含有する電子写真用感光体とする。

【0002】

【従来の技術】 有機光導電性物質を用いた電子写真用感光体の研究が進み、感度や耐久性などが改善されて実用化されている。感光体には、暗所で表面電荷を保持する機能、光を受容して電荷を発生する機能、光を受容して電荷を輸送する機能が必要であるが、一つの層でこれらの機能をあわせもつたいわゆる単層型感光体と、主として電荷発生層に寄与する層と暗所での表面電荷の保持と光受容時の電荷輸送に寄与する層とに機能分離した層を

積層したいわゆる積層型感光体とがある。これらの感光体を用いた電子写真法による画像形成には、例えばカーソン方式が適用される。この方式での画像形成は暗所での感光体へのコロナ放電による帯電、帯電された感光体表面上への原稿の文字や絵などの静電潜像の形成、形成された静電潜像のトナーによる現像、現像されたトナー像の紙などの支持体への定着により行われ、トナー像転写後の感光体は除電、残留トナーの除去、光除電などを行った後、再使用に供される。

【0003】 実用化されている有機感光体は、無機感光体に比べ、可とう性、膜形成性、低コスト、安全性などの利点があり、材料の多用性からさらに感度、耐久性などの改善が進められている。有機感光体のほとんどは、電荷発生層と電荷輸送層に機能を分離した積層型の感光体である。一般に、積層型有機感光体は、導電性支持体上に、顔料、染料などの電荷発生物質からなる電荷発生層、ヒドラゾン、トリフェニルアミンなど電荷輸送物質からなる電荷輸送層を順に形成したもので、電子供与性である電荷輸送物質の性質上、正孔移動型となり感光体表面を負帯電したときに感度を有する。ところが負帯電では、正帯電に比べ帯電時に用いるコロナ放電が不安定であり、またオゾンや窒素酸化物などを発生し、感光体表面に吸着して物理的、化学的劣化を引き起こしやすく、さらに環境を悪化するという問題がある。このような点から、感光体としては負帯電型感光体よりも使用条件の自由度の大きい正帯電型感光体の方がその適用範囲は広く有利である。

【0004】 そこで、正帯電で使用するための感光体が種々提案されている。たとえば、電荷発生物質と電荷輸送物質を同時に樹脂バインダに分散させて、単層の感光層として使用する方法が提案され一部実用化されている。しかし、高速機に適用するには感度が十分ではなく、また繰返し特性などの点からもさらに改良が必要である。また、高感度化を目的として機能分離型の積層構造とするため、電荷輸送層上に電荷発生層を積層して感光体を形成し、正帯電で使用方法が考えられる。しかし、この方式では電荷発生層が表面に形成されるため、コロナ放電、光照射、機械的摩耗などにより、繰返し使用時での安定性などに問題がある。この場合、電荷発生層の上にさらに保護層を設けることも提案されているが、機械的摩耗は改善されるものの、感度など電気特性の低下を招くなどの問題がある。

【0005】 さらに、電荷発生層上に電子輸送性の電荷輸送層を積層して感光体を形成する方法も提案されている。電子輸送性物質として、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレンンなどが知られているが、この物質は安全衛生上管理が困難という問題がある。その他、シアノ化合物、キノン化合物などが特開昭 50-131941 号、特開平 6-123986 号、特開平 9-190003 号などにより提案されているが、実用化に十分な電子

輸送能を有する化合物が得られていないのが実状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点を解決し、正帯電において高感度で電気特性の優れた電子写真用感光体を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、感光層に一般式(I)で示される電子輸送性物質を含有させるか、または感光層に一般式(II)で示される電子輸送性物質を含有させたところ、正帯電において高感度で電気特性の優れた電子写真用感光体が見出され、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明の電子写真用感光体は、導電性支持体上に電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層を有してなり、該感光層が一般式(I)で示される電子輸送性物質を含有することを特徴とするものである。また、本発明の電子写真用感光体は、導電性支持体上に電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する感光層を有してなり、該感光層が一般式(II)で示される電子輸送性物質を含有することを特徴とするものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の感光体の具体的構成を図面に基づいて説明する。図1は、単層型の電子写真用感光体を示す断面図である。単層型の電子写真用感光体では、導電性基体1の上に、電荷発生物質と電荷輸送物質とを樹脂バインダ中に分散した感光層2が設けられる。また、必要に応じて被覆層6を設ける場合もある。この電子写真用感光体は、電荷発生物質を電荷輸送物質および樹脂バインダを溶解した溶液中に分散せしめ、この分散液を導電性基体1の上に塗布することにより感光層2を形成して作製する。

【0010】図2は、積層型の電子写真用感光体を示す断面図である。積層型の電子写真用感光体では、導電性基体1の上に、電荷発生層3と、電荷輸送層4とが順次積層して設けられる。この電子写真用感光体は、導電性基体1の上に電荷発生物質を真空蒸着するか、若しくは電荷発生物質の粒子を溶剤または樹脂バインダ中に分散して得た分散液を導電性基体1の上に塗布し、その上に電荷輸送物質および樹脂バインダを溶解した溶液を塗布

することにより感光層5を形成して作製する。導電性基体1は、感光体の電極としての役目と同時に他の各層の支持体としての役目も持っており、円筒状、板状、フィルム状のいずれでもよく、材質的にはアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルなどの金属、あるいはガラス、樹脂などの上に導電処理を施したものでもよい。

【0011】電荷発生層3は、その電荷発生効率が高いことと同時に発生した電荷の電荷輸送層4への注入性が重要で、電場依存性が少なく低電場でも注入の良いことが望ましい。電荷発生物質としては無金属フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどのフタロシアニン化合物、各種アゾ、キノン、インジゴ、シアニン、スクアリウム、アズレニウム、ピリリウム化合物などの顔料若しくは染料や、セレンまたはセレン化合物などが用いられ、画像形成に使用される露光光源の光波長領域に依りて好適な物質を選ぶことができる。

【0012】電荷発生層3の膜厚は電荷発生物質の光吸収係数より決まり、好適には $5\mu\text{m}$ 以下であり、より好適には $2\mu\text{m}$ 以下である。電荷発生層3は電荷発生物質を主体としてこれに電荷輸送物質などを添加して使用することも可能である。電荷発生層用の樹脂バインダとしては、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ジアリルフタレート樹脂、メタクリル酸エステルの重合体若しくは共重合体などを適宜組み合わせ使用することが可能である。

【0013】なお、電荷発生物質の使用量は、かかる樹脂バインダ100重量部に対し、10～5000重量部が好ましく、より好ましくは50～1000重量部である。電荷輸送層4は、樹脂バインダ中に電子輸送性物質として上記の一般式(I)で示される化合物または一般式(II)で示される化合物を分散させた塗膜であり、暗所では絶縁体層として感光体の電荷を保持し、光受容時には電荷発生層から注入される電荷を輸送する機能を発揮する。

【0014】一般式(I)で示される化合物の具体例としては(I-1)～(I-9)が挙げられ、一般式(II)で示される化合物の具体例としては(II-1)～(II-9)が挙げられる。

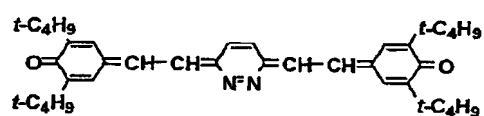
【0015】

【化3】

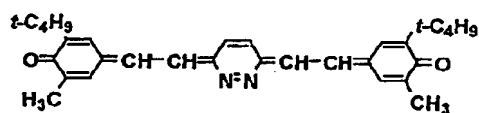
5

6

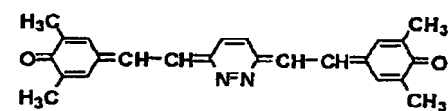
化合物 No.



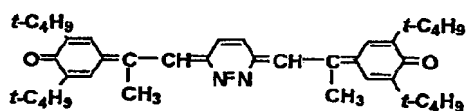
I-1



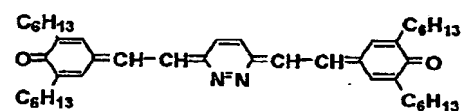
I-2



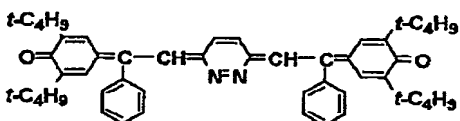
I-3



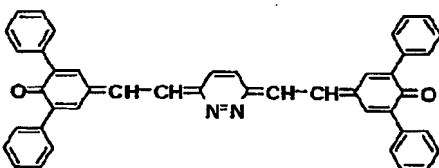
I-4



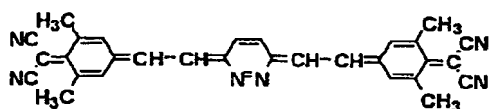
I-5



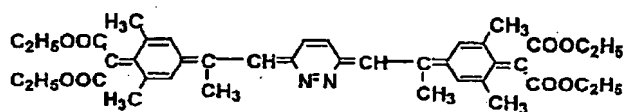
I-6



I-7



I-8

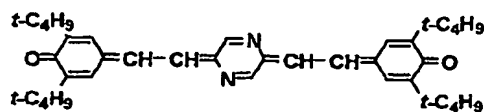


I-9

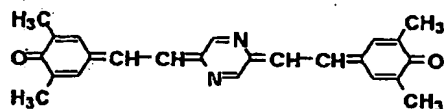
【0016】

【化4】

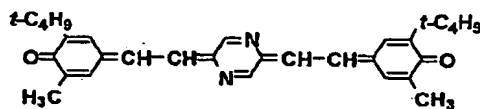
化合物 No.



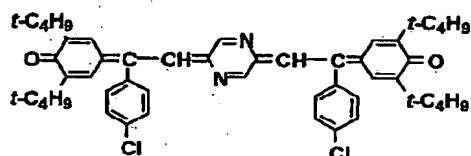
II-1



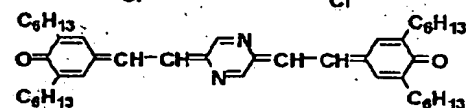
II-2



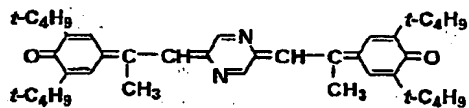
II-3



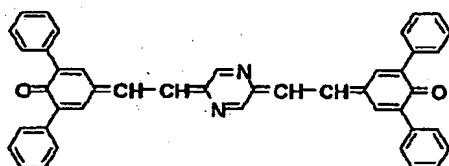
II-4



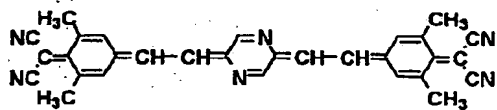
II-5



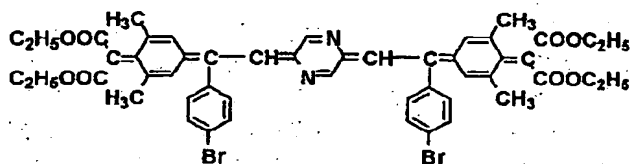
II-6



II-7



II-8



II-9

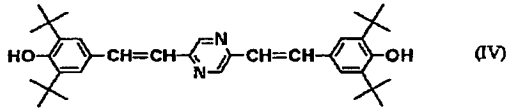
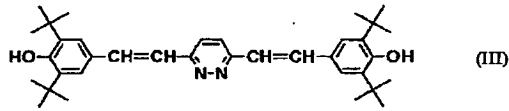
前記一般式 (I) で示される化合物および一般式 (I) で示される化合物は、通常の方法により合成することができる。例えば、化合物 (I-1) は、下記構造式でしめされる化合物 (II-1) を、クロロホルム等の有機溶媒中で、過マンガン酸カリウム等の酸化剤で酸化することにより、容易に合成することができる。また、例えば、化合物 (II-1) は、化合物 (IV) をクロロ

ホルム等の有機溶媒中で、過マンガン酸カリウム等の酸化剤で酸化することにより、容易に合成することができる。

【0017】

【化5】

9



電荷輸送層用の樹脂バインダとしては、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスチレン、メタクリル酸エステルの重合体若しくは共重合体などを適宜組み合わせ使用することが可能である。

【0018】なお、前記感光体を使用する際に障害となるオゾン劣化を防止する目的で、電荷輸送層 4 にアミン系、フェノール系、硫黄系、亜リン酸エステル系、リン系などの酸化防止剤を含有させてもよい。電荷輸送物質の使用量は、樹脂バインダ 100 重量部に対し、20～500 重量部が好ましく、より好ましくは 30～300 重量部である。

【0019】電荷輸送層の膜厚は、実用的に有効な表面電荷を保持するためには 3～50 μm の範囲が好ましく、より好適には 15～40 μm である。被覆層 6 は、暗所ではコロナ放電の電荷を受容して保持する機能を有しており、かつ感光層が感応する光を透過する性能を有し、露光時に光を透過して感光層に到達させ、発生した電荷の注入を受けて表面電荷を中和消滅させることが必要である。被覆材料としては、ポリエステル、ポリアミドなどの有機絶縁性皮膜形成材料が好適である。また、これら有機材料とガラス樹脂、SiO₂などの無機材料さらには金属、金属酸化物などの電気抵抗を低減せしめる材料とを混合して用いることができる。被覆材料は前述のとおり電荷発生物質の光の吸収極大の波長領域においてできるだけ透明であることが望ましい。被覆層 6 の膜厚は繰り返し連続使用したとき残留電位が増大する等の悪影響が出ない範囲とすることが望ましい。

【0020】

【実施例】実施例 1

X 型無金属フタロシアニン 20 重量部と、前記化合物 (I-4) 100 重量部をポリエステル樹脂 (商品名: バイロン 200、東洋紡製) 100 重量部とテトラヒドロフラン溶剤とともに 3 時間混合機により混練して塗布液を調製し、導電性基体である外径 30 mm 長さ 260 mm のアルミニウム製ドラム上に塗布して、乾燥後の膜厚が 15 μm になるように感光体を作成した。

実施例 2

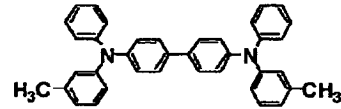
X 型無金属フタロシアニン 2 重量部と、前記化合物 (I-1) 40 重量部、下記ベンジジン誘導体 60 重量部、ポリカーボネート樹脂 (PCZ-200: 三菱ガス化学製) 100 重量部を塩化メチレンとともに 3 時間混合機により混練して塗布液を調製し、導電性基体である外径

10

30 mm 長さ 260 mm のアルミニウム製ドラム上に塗布して、乾燥後の膜厚が 20 μm になるように感光体を作成した。

【0021】

【化 6】

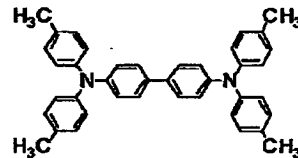


実施例 3

チタニルフタロシアニン 2 重量部、前記化合物 (I-2) 40 重量部、下記ベンジジン誘導体 60 重量部、ポリカーボネート樹脂 (BP-PC: 出光興産製) 100 重量部を塩化メチレンとともに 3 時間混合機により混練して塗布液を調製し、導電性基体である外径 30 mm 長さ 260 mm のアルミニウム製ドラム上に塗布して、乾燥後の膜厚が約 20 μm になるように感光体を作成した。

【0022】

【化 7】

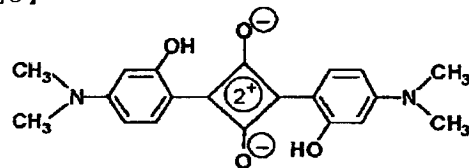


実施例 4

実施例 3 において、チタニルフタロシアニンに代えて下記スクアリリウム化合物を用い、また化合物 (I-2) に代えて化合物 (II-1) を用い、実施例 3 と同様に感光体を作成した。

【0023】

【化 8】



実施例 5

チタニルフタロシアニン 70 重量部、塩化ビニル共重合体 (商品名: MR-110、日本ゼオン製) 30 重量部を塩化メチレンとともに 3 時間混合機により混練して塗布液を調製し、アルミニウム支持体上に約 1 μm になるように塗布し、電荷発生層を形成した。次に、化合物 (II-2) 100 重量部、ポリカーボネート樹脂 (PCZ-200、三菱ガス化学製) 100 重量部、シリコンオイル 0.1 重量部を塩化メチレンで混合し、電荷発生層の上に約 7 μm となるように塗布し、電荷輸送層を形成した。

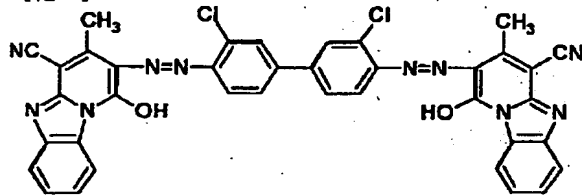
実施例 6

実施例 3 において、チタニルフタロシアニンに代えて下

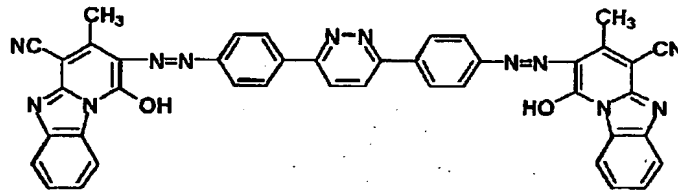
記ビスアゾ顔料を用い、また、化合物(1-2)に代えて化合物(1-5)を用い、実施例3と同様に感光体を作成した。

【0024】

【化9】



10



このようにして得られた感光体の電子写真特性を測定した。暗所で+4.5 kVのコロナ放電を行って感光体表面を正帯電せしめたときの初期の表面電位を V_s (V)とし、続いてコロナ放電を中止した状態で5秒間暗所保持したときの表面電位 V_d (V)を測定した。さらに、実施例1~5については $1 \mu W$ の単色光(780 nm)を照射し、実施例5および6については照度100ルクスの白色光を照射して V_d が半分になるまでの時間(秒)を求め感度 $E_{1/2}$ ($\text{lux} \cdot \text{s}$)とした。また、照度100ルクスの白色光を10秒間照射したときの表面電位を残留電位 V_r (V)とした。測定結果を表1に示す。

実施例7

実施例3において、チタニルフタロシアニンに代えて、下記ビスアゾ顔料を用い、また、化合物(1-2)に代えて化合物(1-8)を用い、実施例3と同様に感光体を作成した。

【0025】

【化10】

【0026】

【表1】

	白色光		780 nm 単色光	
	感度 ($\text{lux} \cdot \text{s}$)	残留電位 (V)	感度 ($\text{lux} \cdot \text{s}$)	残留電位 (V)
実施例1	—	—	0.8	80
実施例2	—	—	0.6	60
実施例3	—	—	0.5	60
実施例4	—	—	0.9	80
実施例5	—	—	2.2	140
実施例6	1.8	100	—	—
実施例7	2.1	130	—	—

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、導電性基体上に電子輸送性物質として前記一般式(I)あるいは(II)で示される化合物を用いることとしたため、正帯電において高感度で電気特性の優れた感光体を得ることができる。また、電荷発生物質は露光光源の種類に対応して好適な物質を選ぶことができ、フタロシアニン化合物、スクアリリウム化合物、ビスアゾ化合物などを用いることにより、半導体レーザープリンターや複写機に使用可能な感光体を得ることができる。さらに、必要に応じて表面に被覆層を設けて耐久性を向上させることが可能である。

【図面の簡単な説明】

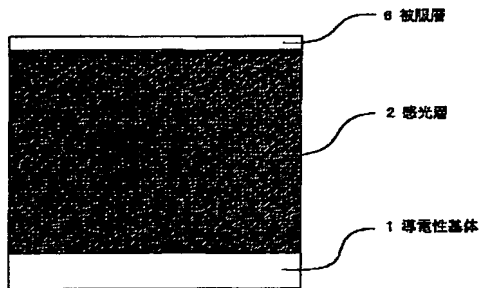
【図1】 単層型の電子写真用感光体を示す断面図

【図2】 積層型の電子写真用感光体を示す断面図

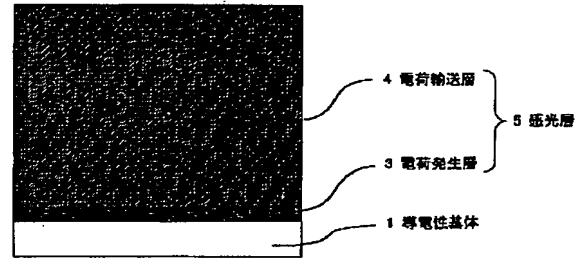
【符号の説明】

- 1 導電性基体
- 2 感光層
- 3 電荷発生層
- 4 電荷輸送層
- 1 感光層
- 2 被覆層

【図 1】



【図 2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)